

JP 2004-73918 A 2004.3.11

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-73918

(P2004-73918A)

(43) 公開日 平成16年3月11日(2004.3.11)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>B02C 19/06  
G03G 9/06  
G03G 9/087

F I

B02C 19/06  
G03G 9/06  
G03G 9/087  
G03G 9/08

B

374  
375  
381

テーマコード(参考)

2H005  
4D067

検索請求 未請求 請求項の数 3 O.L. (全 8 頁)

(21) 出願番号  
(22) 出願日特願2002-234372(P2002-234372)  
平成14年8月12日(2002.8.12)(71) 出願人 000000918  
花王株式会社  
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1  
0号

(74) 代理人 100095832

弁理士 相田 芳博

(72) 発明者 尾松 真一郎  
和歌山市湊1334番地 花王株式会社研  
究所内(72) 発明者 眼部 利博  
和歌山市湊1334番地 花王株式会社研  
究所内F ターム(参考) 2H005 AA08 AB04 CB07 CB13  
4D067 CA03 CA05 GA16 GA20

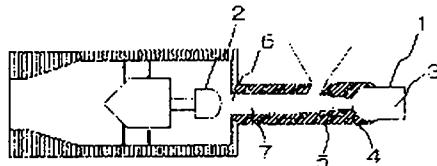
(54) 【発明の名称】トナーの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】樹脂組成物の粉碎時における微粉の発生を低減することができ、効率よく小粒径のトナーを製造し得る方法を提供すること。

【解決手段】樹脂組成物を、ベンチュリノズル1と該ベンチュリノズル1と対向するように配置した衝突部材2とを備えた粉碎機により粉碎する工程を有するトナーの製造方法であって、前記ベンチュリノズル1が、入口部3、スロート部4、ディフューザ部5及び出口部6の順からなり、かつ該スロート部4の内面が入口部3からディフューザ部5にかけて滑らかに連続する円弧状であり、前記衝突部材2が凸状面を衝突面とする、トナーの製造方法。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

樹脂組成物を、ベンチュリノズルと該ベンチュリノズルと対向するように配置した衝突部材とを備えた粉碎機により粉碎する工程を有するトナーの製造方法であって、前記ベンチュリノズルが、入口部、スロート部、ディフューザ部及び出口部の順からなり、かつ該スロート部の内面が入口部からディフューザ部にかけて滑らかに連続する円弧状であり、前記衝突部材が凸状面を衝突面とする、トナーの製造方法。

## 【請求項 2】

樹脂組成物を無機微粒子と混合した後に、粉碎機に供給する請求項 1 記載の製造方法。

19

## 【請求項 3】

無機微粒子がシリカである請求項 2 記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像に用いられるトナーの製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、高画質化とともにトナーの小粒径化に対する要望が高まっている。そこで、例えば特開平2000-140675号公報には、被粉碎物を微粉碎可能な装置が開示されている。しかしながら、トナーの小粒径化を図る際には、原料組成物の粉碎過程において微粉が多量に発生し、生産効率が低下しやすい。

20

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、樹脂組成物の粉碎時における微粉の発生を低減することができ、効率よく小粒径のトナーを製造し得る方法を提供することにある。

## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記従来技術に鑑みて検討した結果、スロート部の内面が入口部からディフューザ部にかけて滑らかに連続する円弧状であるベンチュリノズルを有する粉碎機を用い、かつ凸状面を衝突面とする衝突部材を用いることによって、その理由は不明なるも、微粉の発生を抑え、効率よく小粒径のトナーを製造し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

## 【0005】

本発明は、樹脂組成物を、ベンチュリノズルと該ベンチュリノズルと対向するように配置した衝突部材とを備えた粉碎機により粉碎する工程を有するトナーの製造方法であって、前記ベンチュリノズルが、入口部、スロート部、ディフューザ部及び出口部の順からなり、かつ該スロート部の内面が入口部からディフューザ部にかけて滑らかに連続する円弧状であり、前記衝突部材が凸状面を衝突面とする、トナーの製造方法に関する。

40

## 【0006】

## 【発明の実施の形態】

本発明のトナーの製造方法は、後述する粉碎機を用いた粉碎工程を有する方法であれば特に限定されないが、例えば、接着樹脂、着色剤等をヘンシェルミキサー等の混合機で混合した混合物を、密閉式ニーダー、2軸押出機、オープンロール型混練機等で溶融混練し、冷却した後、得られた樹脂組成物を本発明における粉碎機を用いて粉碎する方法が挙げられる。

## 【0007】

本発明に用いられる接着樹脂としては、ポリエステル、スチレンーアクリル樹脂等のビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン、2種以上の樹脂成分が部分的に化学結合したハイブリッド樹脂等が挙げられ、特に限定されないが、これらの中では

50

、ポリエステル及びポリエステル成分とビニル系樹脂成分とを有するハイブリッド樹脂が好ましく、ポリエステルがより好ましい。

ポリエステルもしくはハイブリッド樹脂の含有量又は両者が併用されている場合にはそれらの総含有量は、接着樹脂中、好ましくは50～100重量%、より好ましくは80～100重量%、特に好ましくは100重量%である。

【0008】

ポリエステルは、2価以上のアルコールからなるアルコール成分と2価以上のカルボン酸化合物からなるカルボン酸成分とを縮重合することにより得られる。

【0009】

2価のアルコールとしては、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレン(炭素数2又は3)オキサイド付加物(平均付加モル数1～10)、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

【0010】

3価以上のアルコールとしては、ソルビトール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、グリセロール、トリメチロールプロパン等が挙げられる。

【0011】

また、2価のカルボン酸化合物としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、スマル酸、マレイン酸等のジカルボン酸、炭素数1～20のアルキル基又はアルケニル基で置換されたコハク酸、これらの酸の無水物及びアルキル(炭素数1～12)エステル等が挙げられる。

【0012】

3価以上のカルボン酸化合物としては、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)及びその酸無水物、アルキル(炭素数1～12)エステル等が挙げられる。

【0013】

ポリエステルは、例えば、アルコール成分とカルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中にて、要すればエステル化触媒を用いて、180～250℃の温度で縮重合することにより製造することができる。

30

【0014】

ポリエステルの軟化点は、80～165℃が好ましく、ガラス転移点は50～85℃が好ましい。

【0015】

また、ポリエステルの酸価は、着色剤の分散性の観点から、0.5～60mg KOH/gが好ましく、水酸基価は1～60mg KOH/gが好ましい。

【0016】

また、本発明において、ハイブリッド樹脂は、2種以上の樹脂を原料として得られたものであっても、1種の樹脂と他種の樹脂の原料モノマーから得られたものであっても、さらに2種以上の樹脂の原料モノマーの混合物から得られたものであってもよいが、効率よくハイブリッド樹脂を得るために、2種以上の樹脂の原料モノマーの混合物から得られたものが好ましい。

40

【0017】

従って、ハイブリッド樹脂としては、各々独立した反応経路を有する二つの重合系樹脂の原料モノマー、好ましくはポリエステルの原料モノマーとビニル系樹脂の原料モノマーを混合し、該二つの重合反応を行わせることにより得られる樹脂が好ましく、具体的には、特開平10-087839号公報に記載のハイブリッド樹脂が好ましい。

【0018】

本発明に用いられる着色剤としては、トナー用着色剤として用いられている染料、顔料等のすべてを使用することができ、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、バーマネン

50

トブラウンFG、ブリリアントファーストスカーレット、ピグメントグリーンB、ローダミン-Bベース、ソルベントレッド49、ソルベントレッド146、ソルベントブルー35、キナクリドン、カーミン6B、ジスアゾエロー等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができ、本発明で製造するトナーは、黒トナー、カラートナー、フルカラートナーのいずれであってもよい。着色剤の配合量は、結着樹脂100重量部に対して、1～40重量部が好ましく、3～10重量部がより好ましい。

## 【0019】

さらに、本発明では、原料として、結着樹脂及び着色剤に加えて、離型剤、荷電制御剤、導電性調整剤、体质顔料、纖維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、流動性向上剤、クリーニング性向上剤等の添加剤を、適宜用いてもよい。

19

## 【0020】

離型剤としては、カルナウバワックス、ライスワックス等の天然エステル系ワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、フィッシャートロブッシュ等の合成ワックス、モンタンワックス等の石炭系ワックス、アルコール系ワックス等が挙げられる。離型剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、2～30重量部が好ましく、5～20重量部がより好ましい。

## 【0021】

結着樹脂、着色剤等からなる混合物の溶融混練後、冷却して得られた樹脂組成物は、そのまま粉碎機に供給してもよいが、予め、ロートプレックスやアトマイザーを用いて、3m以下程度に粗碎した後に、無機微粒子と混合して、粉碎機に供給することが好ましい。

20

## 【0022】

無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化錫、酸化亜鉛等の無機酸化物が好ましく、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらのなかでは、トナーの小粒径化および流動性確保の観点から、シリカが好ましい。

## 【0023】

シリカは、環境安定性等の観点から、疎水化処理された疎水性シリカであるのが好ましい。疎水化の方法は特に限定されず、疎水化処理剤としては、ヘキサメチルジシラザン、ジメチルジクロロシラン、シリコーンオイル、メチルトリエトキシシラン等が挙げられるが、これらの中ではヘキサメチルジシラザンが好ましい。疎水化処理剤の処理量は、無機微粒子の表面積当たり1～7mg/m<sup>2</sup>が好ましい。

30

## 【0024】

無機微粒子の平均粒子径は、トナー表面への埋め込み防止の観点から、0.001μm以上、好ましくは0.005μm以上であることが望ましく、流動性確保および感光体破損防止の観点から、1μm以下、好ましくは0.1μm以下であることが望ましい。従って、無機微粒子の平均粒子径は、0.001～1μmが好ましく、0.005～0.1μmがより好ましい。なお、ここでの平均粒子径は、体積平均粒子径である。

## 【0025】

樹脂組成物と無機微粒子との混合は、例えば、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の高速攪拌可能な混合機によって行なうことができる。

40

## 【0026】

無機微粒子の配合量は、離着防止の観点から、樹脂組成物100重量部に対して、0.3～2重量部が好ましく、0.5～1重量部がより好ましい。

## 【0027】

次に、樹脂組成物又は樹脂組成物と無機微粒子とからなる混合物を、粉碎機により粉碎するが、本発明では、この粉碎機の構造に一つに特徴を有する。即ち、本発明で用いる粉碎機は、図1に示す概略断面図に例示されるように、ベンチュリノズル1と該ベンチュリノズル1と対向するように配置した衝突部材2とを備えた粉碎機である。

## 【0028】

ベンチュリノズルとは、管径が比較的急激に縮小し、その後緩やかに拡大する、中央が細

50

くくびれた形状を有するノズルであり、入口部3、スロート部4、ディフューザ部5及び出口部6の順から構成されている。入口部3からベンチュリノズル1に導入された圧縮気体はスロート部4で速度が最大となり、形成された高速気流はディフューザ部5を通過し、衝突部材に衝突するため、被粉碎物の供給口からノズル内に供給した混合物は、高速気流に乗って搬送され、衝突部材で受ける大きな衝突エネルギーにより微細に粉碎される。さらに、本発明におけるベンチュリノズルは、スロート部4の内面が入口部3からディフューザ部5にかけて滑らかに連続する円弧状内面であり、圧縮気体がその円弧状内面にそって滑らかに流れ、スロート部4におけるエネルギーの損失及びディフューザ部5でのエネルギーの拡散が非常に効果的に抑制されるため、ノズル内に供給した混合物をより大きなエネルギーで衝突部材に衝突させることができる。19

## 【0029】

ここで従来法では、所望の粒径よりもさらに小さな、例えば3μm以下の微粉が多量に発生し、トナーの生産効率が低下していたが、本発明では、凸状面を衝突面とする衝突部材を用いることにより、微粉の発生が著しく低減する。理由は不明なるも、本発明におけるベンチュリノズルは、図4に示すような従来の形状のベンチュリノズルに比べて衝突力が大きいため、被粉碎物をより微細に粉碎することができ、かつ凸状面上での被粉碎物の衝突は、一次衝突のみであることから、二次衝突による不要な微粉の発生が抑制されるためではないかと推定される。

## 【0030】

さらに、ディフューザ部5の出口側にストレート部7を設けることによって、よりエネルギーの拡散が抑制されるため、被粉碎物をより効率よく微粉砕することができ、好ましい。20

## 【0031】

粉碎機に供給した混合物に対する粉碎力は、混練物の供給量、気流圧等により調整することができる。

## 【0032】

本発明で好適に用いられる、ベンチュリノズルとしては、例えば、特開2000-140675号公報に記載の粉碎機に搭載されているノズルが挙げられ、ベンチュリノズルを有する粉碎機の市販品としては、例えば、「衝突板式ジェットミルI2型」（日本ニューマチック社製）、「超音速ジェットミルIDS型」等が挙げられる。30

## 【0033】

ベンチュリノズルの出口部の径は、粉碎機の大きさ等にもよるが、例えば、上記「衝突板式ジェットミルI2型」では、10～15mm程度が好ましい。

## 【0034】

ベンチュリノズルに導入される圧縮気体としては、空気、窒素ガス等が挙げられる。

## 【0035】

圧縮気体により形成される高速気流による衝突部材での粉碎圧は、目的とするトナーの平均粒径等により異なるが、通常、0.1～0.7MPa程度が好ましい。

## 【0036】

被粉碎物の供給量は、目的とするトナーの平均粒径等により異なるが、3kg/h程度が好ましい。

## 【0037】

粉碎機に供給した被粉碎物に対する粉碎力は、被粉碎物の供給量、粉碎圧等により調整することができる。

## 【0038】

本発明における衝突部材は、少なくとも一部に、凸状面を有し、その凸状面を衝突面とするものである。凸状面としては、球面、円柱面等の湾曲面が好ましい。かかる衝突部材は、球体又は真円もしくは梢円を底面とする円柱型及び球体を切断した半球体もしくは円柱型を底面に対して垂直に切断した半円柱型のいずれであってもよいが、本発明では、乱流発生防止の観点から、半円柱型が好ましい。かかる半円柱型衝突部材の一例を図2に示す。50

。図2において、(a)は真円の一部を底面とする半円柱型衝突部材、(b)は梢円の一部を底面とする半円柱型衝突部材を示す。

【0039】

衝突面は、より大きな衝突エネルギーを付与する観点より、被粉碎物の衝突方向に対してできるだけ垂直に向き合っていることが好ましいが、完全な水平面では背圧等によりかえって粉碎効率が低下するので、球面や円柱面のように凸状面であるのが適している。また、衝突面の面積は、加速された粒子が素通りしないように、ベンチュリノズルの出口部の開口部と同じ程度か、若干大きい方が好ましい。

【0040】

衝突部材の材質としては、セラミック、ステンレス、アルミ、鉄等が挙げられ、特に限定されない。

【0041】

衝突部材は、凸状面の頂部がベンチュリノズルの中心軸の延長線上にくるように、ノズルの出口部と対向するように配置されているのが好ましい。ベンチュリノズルの出口部と衝突部材の最近接距離は、被粉碎物が衝突部材に衝突した後、スムーズに後方に流れる程度が好ましい。ベンチュリノズルの出口部と衝突部材とが近すぎると、被粉碎物の流れが阻害され、遠すぎると衝突エネルギーが低下する。

【0042】

衝突部材が配置される向きは特に限定されないが、被粉碎物の衝突方向が水平面に平行である場合は、図3に示すように、衝突部材下部の粉溜まりによる粉碎効率の低下を防止するため、縦向き(b)よりも横向き(a)に配置するのが好ましい。図3における矢印は、被粉碎物の衝突前後の流路を示す。

【0043】

粉碎工程の後、通常は、微粉及び粗粉をそれぞれ除去する分級工程を設け、トナーの粒度分布を調整するが、本発明では、粉碎時の微粉の発生が低減されるため、粗粉を除去する分級工程のみでも、シャープな粒度分布を有するトナーを得ることができる。分級方法は特に限定されず、風力式分級機等の公知の分級機を用いて行なうことができる。

【0044】

本発明は、体積平均粒子径が、好ましくは7μm以下、より好ましくは4~7μm、特に好ましくは5~6μmの小粒径トナーを製造する際に、製造過程における微粉の発生が低減される効果がより顕著に発揮され、効率よくトナーを製造することができる。

【0045】

【実施例】

【軟化点】

高化式フローテスター(島津製作所製、CFT-500D)を用い、樹脂の半分が流出する温度を軟化点とする(試料:1g、昇温速度:6℃/分、荷重:1.96MPa、ノズル:1mmφ×1mm)。

【0046】

【ガラス転移点】

示差走査熱量計(セイコー電子工業社製、DSC210)を用いて昇温速度10℃/分で40测定する。

【0047】

【酸価及び水酸基価】

JIS K0070の方法により測定する。

【0048】

樹脂製造例

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン35.0g、ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン9.75g、テレフタル酸29.9g、トリメリット酸2g及び酸化ジブチル錫4gの混合物を、窒素雰囲気下、230℃で、軟化点が113℃に達するまで反応させて、白色の50

固体として樹脂Aを得た。樹脂Aのガラス転移点は66℃、軟化点は113℃、酸価は6.0mg KOH/g、水酸基価は39.2mg KOH/gであった。

【0049】

実施例1

樹脂A 100重量部、着色剤「バーマネントカーミン3810」(山陽色素社製)4.5重量部、離型剤「カルナバワックス」(加藤洋行社製)7.0重量部及び荷電制御剤「ボントロンP-51」(オリエント化学工業社製)2.0重量部を、ヘンシェルミキサーにより予備混合した後、二軸押出機により溶融混練した。

【0050】

得られた溶融混練物を冷却し、粉碎機「ロートブレックス」(ホソカワミクロン社製)により、0.1~3mm程度に粗碎した。粗碎した樹脂組成物100重量部に対し、疎水性シリカ「アエロジルR972」(日本アエロジル社製、平均粒子径:16nm)0.5重量部を添加し、ヘンシェルミキサーにより1500r/minで1分間攪拌混合した。

【0051】

得られた混合物を、3.0kg/hの供給量で、衝突板式ジェットミル(日本ニューマチック社製、I2型)において、衝突部材を図2の(a)に示す衝突部材(半径10mmの真円を底面とする円柱を底面に対して垂直に切断することにより二等分して得られた半円柱型)に取り替えた装置を用いて供給し、粉碎圧0.5Mpaで粉碎した。2台の気流分級機(日本ニューマチック社製、DS型)を連結し、8μm以上の粗粉を二段分級により除去した。得られた上限分級粉の体積平均粒径は5.6μm、3μm以下の粒子の含有量が27.29個数%、4μm以下の粒子の含有量が50.87個数%であった。

【0052】

さらに、粗粉を除去した上限分級粉を、気流分級機(日本ニューマチック社製、DS型)により分級して、4μm以下の微粉を除去した。微粉を除去した下限分級粉の体積平均粒径は6.0μm、3μm以下の粒子の含有量が0.3個数%、4μm以下の粒子の含有量が2.1個数%であった。粉碎前の混合物に対する収率は、65%であった。

【0053】

比較例1

衝突板式ジェットミル(日本ニューマチック社製、I2型)の衝突部材を、図5に示す形状を有する装置に付属のコーン型の衝突部材を用いた以外は、実施例1と同様にして、トナーを得た。

【0054】

8μm以上の粗粉を除去した上限分級粉の体積平均粒径は5.0μm、3μm以下の粒子の含有量が40.9個数%、4μm以下の粒子の含有量が66.0個数%であった。また、下限分級粉の体積平均粒径は6.3μm、3μm以下の粒子の含有量が0.4個数%、4μm以下の粒子の含有量が2.0個数%であり、粉碎前の混合物に対する収率は、30%であった。

【0055】

以上の結果より、実施例1では、粗粉を除去した上限分級粉の体積平均粒径は、比較例1と比較して大差ないのにもかかわらず、3μmや4μm以下の粒子の含有量が少なく、かつ最終的に、粗粉及び微粉を除去し、同じ体積平均粒径の分級トナーを得た際にも、実施例1は、比較例1よりも高い収率を維持していることが分かる。

【0056】

【発明の効果】

本発明により、樹脂組成物の粉碎時における微粉の発生を効果的に低減することができ、効率よく小粒径のトナーを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明に用いられる粉碎機の一実施形態を示す概略断面図である。

【図2】図2は、本発明に用いられる衝突部材の一実施形態を示す概略断面図である。

【図3】図3は、本発明に用いられる衝突部材の、被粉碎物の衝突方向に対する配置の一

50

(8)

JP 2004-73918 A 2004.3.11

実施形態を示す概略図である。

【図 4】 図 4 は、従来のベンチュリノズルの形状を示す概略断面図である。

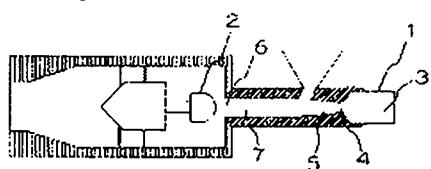
【図 5】 図 5 は、比較例 1 に用いたコーン型衝突部材の概略断面図である。

【符号の説明】

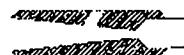
- 1 ベンチュリノズル
- 2 衝突部材
- 3 入口部
- 4 スロート部
- 5 ディフューザ部
- 6 出口部
- 7 ストレート部

10

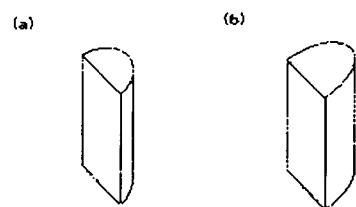
【図 1】



【図 4】



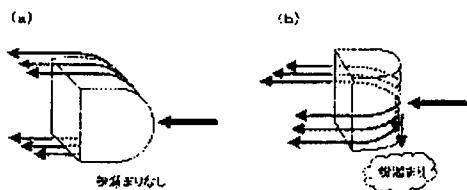
【図 2】



【図 5】



【図 3】



**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

It is a manufacturing method of a toner which has a process pulverized with a grinder provided with a collision member which has arranged a resin composition so that it may counter with a Venturi nozzle and this Venturi nozzle, A manufacturing method of a toner which said Venturi nozzle consists of order of an inlet section, a throat part, a diffuser part, and an exit part, and an inner surface of this throat part is missing from a diffuser part from an inlet section, and continues smoothly and with which it is circular and said collision member makes a convex surface a collision surface.

[Claim 2]

The manufacturing method according to claim 1 supplied to a grinder after mixing a resin composition with inorganic particles.

[Claim 3]

The manufacturing method according to claim 2 whose inorganic particle is silica.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]****[Field of the Invention]**

This invention relates to the manufacturing method of the toner used for the development of the latent image formed in a xerography, an electrostatic recording method, an electrostatic printing method, etc.

**[0002]****[Description of the Prior Art]**

In recent years, the requests to diameter[ of a granule ]-izing of a toner are mounting with high definition-ization. Then, for example, the device which can pulverize a thing to be ground is indicated by JP,2000-140675,A. However, when attaining diameter-ization of a granule of a toner, in the grinding process of a material composition, it is generated so much by fines, and productive efficiency falls easily.

**[0003]****[Problem(s) to be Solved by the Invention]**

The purpose of this invention can reduce generating of the fines at the time of grinding of a resin composition, and there is in providing the method that the toner of the diameter of a granule can be manufactured efficiently.

**[0004]****[Means for Solving the Problem]**

This invention persons use a grinder which has a circular Venturi nozzle which an inner surface of a throat part is missing from a diffuser part, and follows smoothly from an inlet section as a result of inquiring in view of said conventional technology, And by using a collision member which makes a convex surface a collision surface, the reason suppresses generating of unknown \*\* and fines, finds out that a toner of a diameter of a granule can be manufactured efficiently, and came to complete this invention.

**[0005]**

This invention is a manufacturing method of a toner which has a process pulverized with a grinder provided with a collision member which has arranged a resin composition so that it may counter with a Venturi nozzle and this Venturi nozzle, Said Venturi nozzle is related with a manufacturing method of a toner which it consists of order of an inlet section, a throat part, a diffuser part, and an exit part, and an inner surface of this throat part is missing from a diffuser part from an inlet section, and continues smoothly and with which it is circular and said collision member makes a convex surface a collision surface.

**[0006]****[Embodiment of the Invention]**

Especially if the manufacturing method of the toner of this invention is a method of having a grinding process using the grinder mentioned later, it will not be limited, but. For example, melt kneading of the mixture which mixed binding resin, colorant, etc. with mixers, such as a Henschel mixer, is carried out with a direct vent type kneader, a biaxial extrusion machine, an open forging-roll-die kneading machine, etc., and after cooling, the method of grinding the obtained

resin composition using the grinder in this invention is mentioned.

[0007]

As binding resin used for this invention, vinyl system resin, such as polyester and a styrene acrylic resin, Although an epoxy resin, polycarbonate, polyurethane, the hybrid resin in which two or more sorts of resinous principles carried out the chemical bond selectively, etc. are mentioned and it is not limited in particular, in these, The hybrid resin which has polyester and a polyester component, and a vinyl system resinous principle is preferred, and polyester is more preferred.

When both polyester, or both [ content or ] is used together, those total contents are 100 % of the weight especially preferably 80 to 100% of the weight more preferably 50 to 100% of the weight among binding resin.

[0008]

Polyester is obtained by carrying out condensation polymerization of the carboxylic acid components which consist of a carboxylic acid compound more than the alcohol component which consists of alcohol more than divalent, and divalent.

[0009]

As divalent alcohol, polyoxypropylene (2.2)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, The alkylene (carbon number 2 or 3) oxide addition of bisphenol A, such as polyoxyethylene (2.2)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (1-10 average addition mol), Ethylene glycol, propylene glycol, 1,6-hexanediol, bisphenol A, hydrogenation bisphenol A, etc. are mentioned.

[0010]

As alcohol more than trivalent, sorbitol, 1,4-sorbitan, pentaerythritol, glycerol, trimethylolpropane, etc. are mentioned.

[0011]

As a divalent carboxylic acid compound, phthalic acid, isophthalic acid, An anhydride, alkyl (carbon numbers 1-12) ester, etc. of the succinic acid replaced by the alkyl group or alkenyl group of dicarboxylic acid, such as terephthalic acid, fumaric acid, and maleic acid, and the carbon numbers 1-20 and these acid are mentioned.

[0012]

As a carboxylic acid compound more than trivalent, 1,2,4-benzenetricarboxylic acid (trimellitic acid) and its acid anhydride, alkyl (carbon numbers 1-12) ester, etc. are mentioned.

[0013]

Polyester can be manufactured by, for example, carrying out condensation polymerization of them at the temperature of 180-250 \*\* in an inert gas atmosphere, using an esterification catalyst, if an alcohol component and carboxylic acid components are required.

[0014]

As for the softening temperature of polyester, 80-165 \*\* is preferred, and a glass transition point's 50-85 \*\* is preferred.

[0015]

The acid value of polyester has the viewpoint of the dispersibility of colorant to preferred 0.5 - 60 mgKOH/g, and 1 - 60 mgKOH/g of a hydroxyl value is preferred.

[0016]

In this invention, hybrid resin, Even if are obtained as a raw material and it is obtained from the raw material monomer of one sort of resin, and resin of other type, two or more sorts of resin, Although it may be obtained from the mixture of the raw material monomer of two more or more sorts of resin, in order to obtain hybrid resin efficiently, what was obtained from the mixture of the raw material monomer of two or more sorts of resin is preferred.

[0017]

Therefore, the raw material monomer of two polymerization system resin which has the reaction path which became independent respectively as hybrid resin, mixing the raw material monomer of polyester, and the raw material monomer of vinyl system resin preferably -- this -- the resin obtained by making two polymerization reactions perform is preferred, and, specifically, hybrid resin of a statement is preferred to JP,10-087839,A.

[0018]

The color used as colorant for toners as colorant used for this invention, Can use all, such as paints, and Carbon black, copper phthalocyanine blue, Permanent Brown FG, brilliant fast scarlet, The pigment green B, a rhodamine B base, the solven tread 49, and the solven tread 146, The toners which the solvent blue 35, Quinacridone, the carmine 6B, dysazo yellow, etc. are mentioned, and these can mix and use independent or two sorts or more, and are manufactured by this invention may be any of black toner, color toner, and full color toner. The loadings of colorant have one to 40 preferred weight section to binding resin 100 weight section, and its three to 10 weight section is more preferred.

[0019]

In addition to binding resin and colorant, in this invention, additive agents, such as reinforcing fillers, such as a release agent, a charge controlling agent, a conductive regulator, an extender, and fibrous material, an antioxidant, a flow improver, and a cleaning disposition top agent, may be suitably used as a raw material.

[0020]

as a release agent --- natural ester system waxes, such as carnauba wax and a rice wax, polypropylene wax, polyethylene wax, and Fischer --- fatty tuna --- Carboniferous system waxes, such as synthetic waxes, such as a push, and a montan wax, an alcohol system wax, etc. are mentioned. The content of a release agent has two to 30 preferred weight section to binding resin 100 weight section, and its five to 20 weight section is more preferred.

[0021]

It is preferred to mix it with inorganic particles beforehand, after carrying out crushing of the resin composition produced by cooling after the melt kneading of the mixture which consists of binding resin, colorant, etc. to about 3 mm or less using ROTOPU REXX or an atomizer although a grinder may be supplied as it is, and to supply a grinder.

[0022]

As inorganic particles, inorganic oxides, such as silica, alumina, a titania, zirconia, tin oxide, and a zinc oxide, are preferred, and these are independent, or two or more sorts can be mixed and used, for example. In these, the viewpoint of diameter[ of a granule ]-izing of a toner and fluid reservation to silica is preferred.

[0023]

As for silica, it is preferred that it is the hydrophobic silica by which hydrophobing processing was carried out from viewpoints of environmental stability etc. Especially the method of hydrophobing has preferred hexamethyldisilazane in these, although it is not limited but hexamethyldisilazane, dimethyldichlorosilane, silicone oil, methyl triethoxysilane, etc. are mentioned as a hydrophobing processing agent. The throughput of a hydrophobing processing agent has preferred 1 per surface area of inorganic particles - 7 mg/m<sup>2</sup>.

[0024]

0.001 micrometers or more, as for the mean particle diameter of inorganic particles, it is desirable that it is 0.005 micrometers or more, and it is preferably desirable in the viewpoint of the embedding prevention to a toner surface, from the viewpoint of fluid reservation and photo conductor breakage prevention that it is 0.1 micrometer or less preferably 1 micrometer or less. Therefore, as for the mean particle diameter of inorganic particles, 0.001-1 micrometer is preferred, and its 0.005-0.1 micrometer is more preferred. Mean particle diameter here is volume mean particle diameter.

[0025]

The mixer in which high speed stirring, such as a Henschel mixer and a super mixer, is possible can perform mixing with a resin composition and inorganic particles, for example.

[0026]

From a viewpoint of the prevention from weld, the loadings of inorganic particles have 0.3 - the preferred amount part of duplexs to resin composition 100 weight section, and its 0.5 to 1 weight section is more preferred.

[0027]

Next, although a grinder grinds the mixture which consists of a resin composition or a resin

composition, and inorganic particles, in this invention, it has the feature in the structure of this grinder one. That is, the grinder used by this invention is a grinder provided with the collision member 2 arranged so that it may counter with Venturi nozzle 1 and this Venturi nozzle 1, as illustrated in the outline sectional view shown in drawing 1.

[0028]

A Venturi nozzle is a nozzle which a tube diameter reduces comparatively rapidly and is expanded gently after that and which has the shape where the center was thinly narrow, and it comprises order of the inlet section 3, the throat part 4, the diffuser part 5, and the exit part 6. In order, as for the compression gas introduced into Venturi nozzle 1, for speed to serve as the maximum from the inlet section 3 by the throat part 4, and for the formed high-speed flow to pass the diffuser part 5 and to collide with a collision member, From the feed hopper of a thing to be ground, the mixture supplied in the nozzle rides on a high-speed flow, and is conveyed, and it is minutely ground by the big collision energy received by a collision member. The Venturi nozzle in this invention, The inner surface of the throat part 4 is a circular inner surface which is missing from the diffuser part 5 and continues smoothly from the inlet section 3, Compression gas flows smoothly over the circular inner surface, and since diffusion of the loss of the energy in the throat part 4 and the energy in the diffuser part 5 is controlled very effectively, the mixture supplied in the nozzle can be made to collide with a collision member with bigger energy.

[0029]

By the conventional method, for example, it was still smaller than desired particle diameter, it was generated so much by fines of 3 micrometers or less, and the productive efficiency of the toner was falling here, but in this invention, generating of fines decreases remarkably by using the collision member which makes a convex surface a collision surface. The Venturi nozzle in \*\* the reason of whose is unknown, and this invention, Since collision force is large compared with the Venturi nozzle of the conventional shape as shown in drawing 4, a thing to be ground can be ground more minutely, and it is presumed that it is because generating of the unnecessary fines by a secondary collision is controlled since the collision of the thing on a convex surface to be ground is only a primary collision.

[0030]

Since diffusion of energy is controlled more by forming the straight part 7 in the outlet side of the diffuser part 5, a thing to be ground can be pulverized more efficiently and it is desirable.

[0031]

The grinding power to the mixture supplied to the grinder can be adjusted with the amount of supply of kneaded material, air current pressure, etc.

[0032]

As a Venturi nozzle suitably used by this invention, For example, the nozzle carried in the grinder of the statement is mentioned to JP,2000-140675,A, and "collision plate type jet mill I2 type" (made by a Japanese pneumatic company), a "supersonic jet mill IDS type", etc. are mentioned as a commercial item of the grinder which has a Venturi nozzle, for example.

[0033]

Although the path of the exit part of a Venturi nozzle is based on the size of a grinder, etc., in the above "collision plate type jet mill I2 type", its about 10-15 mm is preferred, for example.

[0034]

Air, nitrogen gas, etc. are mentioned as compression gas introduced into a Venturi nozzle.

[0035]

Although the grinding pressure in the collision member by the high-speed flow formed with compression gas changes with mean particle diameter etc. of the toner made into the purpose, its about 0.1-0.7 MPa is usually preferred.

[0036]

Although the amount of supply of a thing to be ground changes with mean particle diameter etc. of the toner made into the purpose, its about 3 kg/h is preferred.

[0037]

The grinding power to the thing supplied to the grinder to be ground can be adjusted with the amount of supply of a thing to be ground, grinding pressure, etc.

## [0038]

At least, in part, the collision member in this invention has a convex surface, and makes the convex surface a collision surface. As a convex surface, the curving surface of a surface of a sphere, a cylindrical surface, etc. is preferred. Although these collision members may be semicircular pillar type any which cut vertically the hemisphere which cut the pillar type and sphere which use a sphere, a perfect circle, or an ellipse as the bottom, or the pillar type to the bottom, in this invention, the viewpoint of turbulent flow occurrence prevention to their semicircular pillar type is preferred. An example of this semicircular pillar type collision member is shown in drawing 2. In drawing 2, the semicircular pillar type collision member to which (a) uses a part of perfect circle as the bottom, and (b) show the semicircular pillar type collision member which uses a part of ellipse as the bottom.

## [0039]

Although it is more preferred than the viewpoint which gives bigger collision energy to have faced each other to the collision direction of a thing to be ground as vertically as possible as for a collision surface, since the efficiency of comminution falls on the contrary with back pressure etc. in the perfect level surface, it is suitable that it is a convex surface like a surface of a sphere or a cylindrical surface. The same grade as the opening of the exit part of a Venturi nozzle and a little larger one of the area of a collision surface is preferred so that the accelerated particles may not bypass.

## [0040]

As construction material of a collision member, ceramics, stainless steel, aluminum, iron, etc. are mentioned and it is not limited in particular.

## [0041]

As for a collision member, it is preferred to be arranged so that it may counter with the exit part of a nozzle so that the crowning of a convex surface may come on the extension wire of the medial axis of a Venturi nozzle. The maximum access distance of the exit part of a Venturi nozzle and a collision member has a preferred grade which flows back smoothly, after a thing to be ground collides with a collision member. If the exit part and collision member of a Venturi nozzle are too near, the flow of a thing to be ground will be checked, and if too far, collision energy will fall.

## [0042]

Although the direction in particular by which a collision member is arranged is not limited, in order to prevent decline in the efficiency of comminution by the powder reservoir of the collision member lower part as shown in drawing 3 when the collision direction of a thing to be ground is parallel to the level surface, arranging sideways (a) is more preferred than longitudinal (b). The arrow in drawing 3 shows the channel before and behind the collision of a thing to be ground.

## [0043]

Although the classification process of removing fines and coarse powder, respectively is usually established after a grinding process and the particle size distribution of a toner is adjusted, since generating of the fines at the time of grinding is reduced, by this invention, the toner which has particle size distribution only with a sharp classification process of removing coarse powder can be obtained. The classification method in particular is not limited but can be performed using a classifier with a publicly known wind force type classifier etc.

## [0044]

Volume mean particle diameter is preferred, more preferably, when this invention manufactures 5-6-micrometer small grain diameter toner preferably especially, the effect that generating of the fines in a manufacturing process is reduced is demonstrated more notably, and it can manufacture 7 micrometers or less of toners [ 4-7 micrometers of ] efficiently.

## [0045]

## [Example]

## [Softening temperature]

Let temperature into which the half of resin flows be softening temperature using a quantity-ized type flow tester (the Shimadzu make, CFT-500D) (sample: 1 g, a part for /and heating-rate:6 \*\* load:1.96MPa, nozzle:1mmphix1mm).

[0046]

[Glass transition point]

It measures by a part for heating-rate/of 10 \*\* using a differential scanning calorimeter (the SEIKO electronic industry company make, DSC210).

[0047]

[Acid value and a hydroxyl value]

It measures by the method of JIS K0070.

[0048]

The example of resin production

350 g of polyoxypropylene (2.2)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, The mixture of 975 g of polyoxyethylene (2.2)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, the terephthalic acid 299g, the trimellitic acid 2g, and the oxidation dibutyl tin 4g at 230 \*\* under a nitrogen atmosphere. It was made to react until softening temperature amounted to 113 \*\*, and the resin A was obtained as a white solid. As for 66 \*\* and softening temperature, 6.0 mgKOH/g and the hydroxyl value of 113 \*\* and acid value were [ glass transition point of the resin A ] 39.2 mgKOH/g.

[0049]

Example 1

Resin A 100 weight section, colorant "permanent carmine 3810" (made by San-jo coloring matter company) 4.5 weight section, After carrying out preliminary mixing with a Henschel mixer, melt kneading of release agent "carnauba wax" (made in Hiroyuki Kato) 7.0 weight section and the charge controlling agent "BONTORON P-51" (made by Orient chemical industry company) 2.0 weight section was carried out with the twin screw extruder.

[0050]

The obtained melt kneading thing was cooled and crushing was carried out to about 0.1-3 mm with the grinder "ROTOPU REXX" (made by Hosokawa Micron CORP.). To resin composition 100 weight section which carried out crushing, hydrophobic silica "Aerosil R972" (product [ made by Japanese Aerosil ] mean particle diameter: 16 nm) 0.5 weight section was added, and stirring mixing was carried out for 1 minute by 1500 r/min with the Henschel mixer.

[0051]

In a collision plate type jet mill (Japanese pneumatic company make, I2 type) the obtained mixture by the amount of supply of 3.0 kg/h, The collision member was supplied using the device exchanged to the collision member (semicircular pillar type produced by dividing into two by cutting vertically the pillar which uses a perfect circle 10 mm in radius as the bottom to the bottom) shown in (a) of drawing 2, and it ground by grinding pressure 0.5Mp. Two sets (Japanese pneumatic company make, DS type) of air current classifiers were connected, and a two-step classification removed not less than 8-micrometer coarse powder. The content of the particle (5.6 micrometers and 3 micrometers or less) was [ the content of a 27.29 piece particle (several percent and 4 micrometers or less) of the volume average particle diameter of the obtained maximum classification powder ] several 50.87 percent.

[0052]

The maximum classification powder from which coarse powder was removed was classified with the air current classifier (Japanese pneumatic company make, DS type), and fines of 4 micrometers or less were removed. The content of the particle (6.0 micrometers and 3 micrometers or less) was [ 0.3 piece the content of the particle (several percent and 4 micrometers or less) of the volume average particle diameter of the minimum classification powder from which fines were removed ] several 2.1 percent. The yield to the mixture before grinding was 65%.

[0053]

Comparative example 1

The toner was obtained like Example 1 except having used the attached corn type collision member for the device which has the shape which shows drawing 5 the collision member of a collision plate type jet mill (Japanese pneumatic company make, I2 type).

[0054]

The content of the particle (5.0 micrometers and 3 micrometers or less) was [ 40.9 piece the

content of the particle (several percent and 4 micrometers or less) of the volume average particle diameter of the maximum classification powder from which not less than 8-micrometer coarse powder was removed ] several 66.0 percent. The content of the particle (6.3 micrometers and 3 micrometers or less) was [ the content of a 0.4 piece particle (several percent and 4 micrometers or less) of the volume average particle diameter of minimum classification powder ] several 2.0 percent, and the yield to the mixture before grinding was 30%.

[0055]

The volume average particle diameter of the maximum classification powder from which coarse powder was removed in Example 1 from the above result, In spite of being practically equal as compared with the comparative example 1, also when the content of a particle (3 micrometers and 4 micrometers or less) removes coarse powder and fines and obtains the classification toner of the same volume average particle diameter that it is few and eventually, it turns out that Example 1 is maintaining yield higher than the comparative example 1.

[0056]

[Effect of the Invention]

By this invention, generating of the fines at the time of grinding of a resin composition can be reduced effectively, and the toner of the diameter of a granule can be manufactured efficiently.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]Drawing 1 is an outline sectional view showing one embodiment of the grinder used for this invention.

[Drawing 2]Drawing 2 is an outline sectional view showing one embodiment of a collision member used for this invention.

[Drawing 3]Drawing 3 is a schematic diagram showing one embodiment of arrangement to the collision direction of a thing to be ground of the collision member used for this invention.

[Drawing 4]Drawing 4 is an outline sectional view showing the shape of the conventional Venturi nozzle.

[Drawing 5]Drawing 5 is the outline sectional view of a corn type collision member used for the comparative example 1.

[Description of Notations]

- 1 Venturi nozzle
- 2 Collision member
- 3 Inlet section
- 4 Throat part
- 5 Diffuser part
- 6 Exit part
- 7 Straight part

---

[Translation done.]